

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



COPIE OFFICIELLE

LE DOCUMENT CI-ANNEXÉ EST LA COPIE CERTIFIÉE CONFORME, D'UNE DEMANDE  
DE TITRE DE PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE ENREGISTRÉE A L'INSTITUT NATIONAL DE LA  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

ÉTABLIE A PARIS, LE 1<sup>er</sup> AOÛT 1975

Pour le Chef de Service,  
Directeur de l'Institut National  
de la Propriété Industrielle,  
pour le Chef de Division,  
  


1.75 55 106  
L'imprimé doit être établi à la MACHINE A ÉCRIRE (en noir)  
sur du papier à BUREAU

REUVE  
(à conserver par l'INPI)

C O S R ↑ / 3 n  
C O S L 27/oo

PAGE DE GARDE

L'ORGANISATION NATIONAL		1er Certificat d'Addition né par l'INPI	
		79 12005	
T. HEURE et UFI du dépôt		11 MAI '79 15 01	
Dossier: 3629 a1		DEMANDEUR (SI): Mr A. NUN et plusieurs (étranger) le nom des personnes (étrangères) ou dénomination sociale (étrangère); Chambre des Maires et Ctr d'machinerie etc. Information en c. Adresse complète en v.O. pour les personnes morales; formule judiciaire.	
DÉPARTEMENT PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE TOUR AQUITAINNE - CEDEX N° 4 92080 PARIS LA DEFENSE			

SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE - (PRODUCTION) | D) Société Anonyme  
Française |  
TOUR AQUITAINE - 92400 COURBEVOIE | PAYS FRANCE

 <b>STABILISANTS POUR RESINES HALOGENO-VINYLIQUES.</b> DÉMARCHES POUR LA PROTECTION DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE de Jean-Yves CHENARD et Jean-Claude MENDELSON	
* DAU AIRE <small>(Inventeur)</small> * Aujourd'hui à 18 mois de la déb. <small>(Inventeur)</small> veiller du fait de dommages nous <small>(Inventeur)</small>	* DEMANDEUR ou son MANDATAIRE <small>(Demandeur)</small> bi de différer pendant 2 ans l'établissement <small>(Demandeur)</small> sommeil de l'avis documentaire.
* <input checked="" type="checkbox"/> OUI	* <input type="checkbox"/> NON
* <input type="checkbox"/> NON	* <input checked="" type="checkbox"/> NON

M A T T A C H E M E N T D U C E R T I F I C A T D' A U D I T I O N  
B R E F F A I T E ' I n v e n t i o n      N °    7 8 . 2 4 8 6 3      D a t e d e d é p o t : 2 9 . 0 8 . 1 9 7 8 . —  
I N T E R N A T I O N A L E I F A Q U I T A I N E      2 e N °      3 e N °  
P R O P R I É T E   I N D U S T R I E L L E      6 e N °      7 e N °

הנִזְבָּחַת

Le brevet français principal déposé le 29 Août 1978 sous le N° 78 24963

concerne la stabilisation de résines halogéno-vinyliques vis à vis de la chaleur.

L'invention décrite dans le brevet principal se rapportait notamment à des adjuntoins qui, utilisés conjointement avec des composés de l'étain rendaient les résines plus résistantes à la chaleur, aux chocs, et à la lumière.

Ce brevet résultait de la constatation que l'on pouvait obtenir une excellente stabilisation des résines renfermant un halogène notamment halogéno-vinyliques par adjonction à des composés mono ou organostanniques, de nouveaux adjuvants constitués par des esters de mercaptoalkyles de forme générale

$\text{RCON-R'SH}$  dans laquelle R est un alkyle ou alkényle, linéaire ou ramifié, aryle ou aralkyle renfermant au moins deux atomes de carbone, de préférence 6 à 38, et mieux 8 à 18, ce radical pouvant porter un second groupe carboxylique combiné ou non avec un second groupe  $-\text{R}'\text{SH}$ ; R' désigne un alkylène en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_{18}$ , plus particulièrement en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_6$ , cet alkylène pouvant avantagéusement porter un ou plusieurs -OH. Dans le brevet principal il était montré que l'utilisation de telles combinaisons permettaient de diminuer dans des proportions importantes les quantités d'étain nécessaires, donc de réduire notablement les coûts des stabilisants.

L'auteur de la présente invention a découvert que les esters de mercapto

20 alkyle  $\text{RCOO-R'SH}$ , c'est à dire un ester d'acide organique dans lequel la fonction mercaptan est liée à un atome de carbone du reste de cet ester, donnent également d'excellents résultats dans la stabilisation des résines halogéno-vinyliques, avec des systèmes stabilisants du polychlorure de vinyle, autres stabilisants à base d'étain ; convenient particulièrement bien les stabilisants tels que les dérivés des métaux alcalins (sodium, potassium, calcium, barium) et d'autres métaux tels que magnésium, zinc, antimoine, ou leur mélange entre eux, ou avec divers additifs ; ces additifs peuvent être particulièrement des époxydées (huile de soja époxydée par exemple) des phosphites (triphenyl phosphites par exemple) et des antioxydants (-tert-butyl catéchol par exemple). Lorsqu'on utilise les métaux alcalins et alcalino-terreux et/ou du zinc, les dérivés métalliques qui conviennent particulièrement bien sont les carboxylates. On peut citer de façon non limitative les : laurate, stearate, benzoate, caproate, caprylate, 2-éthyl-hexanoate, naphténate, néoalcanoate, oléate. Cependant un certain nombre de dérivés tels que les carbonate, oxyde, sulfate peuvent également être avantagéusement utilisés.

Lorsque l'antimoine est choisi comme métal, des résultats particulièrement avantageux sont obtenus lorsque les adjuntoins  $\text{R-COOR'SH}$  sont utilisés conjointement avec les trimercaptides d'antimoine, ces trimercaptides pouvant être dérivés des mercaptans aliphatiques, des esters de mercaptoacides, ou des

esters de mercaptoalkyles.

Les dérivés métalliques et/ou les additifs peuvent être incorporés à la résine en des proportions pouvant varier entre 0,01 à 5 % du poids de la résine mise en oeuvre. Les esters  $\text{R-COOR'SH}$  peuvent être utilisés dans des proportion variant entre 0,1 à 5 % du poids de la résine, et surtout entre 0,5 et 2 %.

L'utilisation des mélanges stabilisants selon l'invention permet, à niveau de stabilisant identique, d'économiser de 20 à 95 % de la quantité de dérivés métalliques nécessaires, par rapport aux mêmes dérivés métalliques utilisés sans les adjuntoins  $\text{R-COOR'SH}$ . La mise en oeuvre des ces adjuntoins avec les composés métalliques s'effectue selon les mêmes modalités que celles décrites dans le brevet principal.

L'invention est illustrée non limitativement par les exemples qui suivent

EXEMPLES 1 à 3

Dans ces exemples des échantillons de chlorure de polyvinyle, stabilisé avec différents stabilisants sont soumis à des essais de coloration au chauffage. Pour cela on malaxe pendant 5 minutes à 180°C sur une calandreuse une composition comprenant :

- 100 parties en poids de chlorure de polyvinyle, connu sous la dénomination commerciale LACONYL S/071/S de coefficient de viscosité K = 56

- x parties stabilisant

- 0,5 parties de cire "E" (ester de l'acide montanique), qui constitue 1e stabilisant externe. La feuille de PVC ainsi obtenu est découpée en plaquettes de 1 cm. Ces plaquettes sont chauffées à 204°C dans une étuve thermostatée et les sont prélevées toutes les 5 minutes. La couleur des échantillons prélevés varie selon le stabilisant utilisé, le temps.

Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous.

EXEMPLE 1

30	stabilisant x	10,6 parties stéarate calcium 0,4 parties stéarate zinc		
Temps de chauffage à 204°C (en mn)	0	5	10	
Couleur	rose	jaune	noir	

EXEMPLE 2

stabilisant x	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \text{ parties stéarate calcium} \\ 0,4 \text{ parties stéarate zinc} \\ 1 \text{ partie stéarate de mercaptoéthyle} \end{array} \right.$		
Temps de chauffage à 204°C en (mn)	0	5	10

couleur	blanc	jaune très clair	noir
10			

EXEMPLE 3

stabilisant x	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \text{ parties stéarate calcium} \\ 0,4 \text{ parties stéarate zinc} \\ 2 \text{ parties stéarate de mercaptoéthyle} \end{array} \right.$		
Temps de chauffage à 204°C en (mn)	0	5	10

couleur	blanc	jaune très clair	Jaune clair	Jaune	Noir
10					

Ces tableaux mettent en évidence que l'addition du stéarate de mercapto-

éthyle améliore la coloration initiale du chlorure de polyvinyle, après 5 minutes de chauffage. Par contre, la décomposition brutale du chlorure de poly-

éthyle, après 10 minutes de chauffage, décomposition liée à la présence de zinc,

4 et 5

Ce tableau opère comme dans les exemples précédents, mais en ajoutant dans la

EXEMPLE 4

stabilisant x	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \text{ parties stéarate calcium} \\ 0,4 \text{ parties stéarate zinc} \\ 4 \text{ parties huile de soja époxydée} \end{array} \right.$		
Temps de chauffage à 204°C en (mn)	0	5	10

35

Ce tableau permet de constater que le niveau de stabilisation obtenu avec

0,07 parties de Sb (IOTG)<sub>3</sub> et 2 parties de stéarate de mercaptoéthyle est pratiquement équivalent à celui obtenu avec 0,35 parties de Sb (IOTG)<sub>3</sub> seul. Il a donc été possible pour un même résultat d'utiliser 5 fois moins d'antimoine.

EXEMPLE 5

stabilisant x	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \text{ parties stéarate calcium} \\ 0,4 \text{ parties stéarate zinc} \\ 1 \text{ partie huile de soja époxydée} \\ 1 \text{ partie stéarate de mercaptoéthyle} \end{array} \right.$		
Temps de chauffage à 204°C en (mn)	0	5	10

couleur	blanc	jaune très clair	Jaune clair	Jaune	Noir
10					

L'introduction de stéarate de méthyle améliore nettement la stabilité la coloration.

EXEMPLES 6 à 10

On opère comme dans les exemples précédents, mais on utilise des dérivés de l'antimoine à la place des dérivés du calcium ou du zinc.

Le stabilisant utilisé est soit du Sb(SCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>-isoctyle)<sub>3</sub>, dénommé sous forme abrégée Sb(IOTG)<sub>3</sub> utilisé seul, soit un mélange de ce sel d'antimoine avec des proportions variables de stéarate de mercaptoéthyle.

La coloration de la résine est observée dans chaque cas et l'on note le temps en minutes au bout duquel s'est produit le commencement de la coloration et celui qui correspond au brunissement de l'échantillon.

Dans chacun des exemples on donne un tableau des résultats dans lesquels sont indiquées les proportions pour cent en poids des produits qui composent le stabilisant, par rapport au chlorure de polyvinyle.

stabilisant	x	jaune clair mn	jaune foncé mn
Sb (IOTG) <sub>3</sub> ex. 6	0,07 p	2	12
Sb (IOTG) <sub>3</sub> ex. 7	0,17 p	4	18
Sb (IOTG) <sub>3</sub> ex. 8	0,35 p	8	27

EXEMPLE 6

stabilisant x	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \text{ parties stéarate calcium} \\ 0,4 \text{ parties stéarate zinc} \\ 4 \text{ parties huile de soja époxydée} \end{array} \right.$		
Temps de chauffage à 204°C en (mn)	0	5	10

EXEMPLE 7

couleur	rose	jaune	brun-jaune	brun	noir
35					

Ce tableau permet de constater que le niveau de stabilisation obtenu avec 0,07 parties de Sb (IOTG)<sub>3</sub> et 2 parties de stéarate de mercaptoéthyle est pratiquement équivalent à celui obtenu avec 0,35 parties de Sb (IOTG)<sub>3</sub> seul. Il a donc été possible pour un même résultat d'utiliser 5 fois moins d'antimoine.

EXEMPLE 11

Cet exemple rend compte des effets favorables des compositions stables selon l'invention, sur la viscosité du chlorure de polyvinyle. Les déterminations relatives sont effectuées au moyen de l'appareil Brabender connu et décrit dans le brevet principal, et à l'aide duquel on mesure l'évolution dans le temps de la viscosité d'une résine de chlorure de polyvinyle.

Les mesures portent sur la résine chlorure de polyvinyle connue sous la dénomination commerciale S11 de constante de viscosité  $K = 67$ . La résine est additionnée de certains agents stabilisants dans les proportions suivantes :

Chlorure polyvinyle	100 parties en poids
TiO <sub>2</sub>	1 partie en poids
CaCO <sub>3</sub>	3 parties en poids
Cire E	0,8 parties en poids
Stéarate de mercaptoéthyle	x parties en poids
Les tests sont réalisés à 200°C avec une charge de chlorure de polyvinyle de 50 g ; la vitesse de rotation de l'appareil Brabender est fixée à 60 t/mn.	
Les courbes de la figure représentent le couple en m.kg en fonction du temps en minutes.	

La courbe 1 correspond au mélange sans stéarate de mercaptoéthyle, la courbe 2 correspond à un mélange contenant 1 partie de stéarate de mercaptoéthyle et la courbe 3 à un mélange contenant 2 parties de stéarate de mercaptoéthyle et la courbe 3 à un mélange contenant 2 parties de stéarate de mercaptoéthyle.

On peut remarquer que la durée du plateau viscosimétrique est considérablement augmentée par adjonction de stéarate de mercaptoéthyle, ce qui constitue un grand avantage pour la transformation du PVC. Il n'est pas possible d'obtenir une telle amélioration par la seule augmentation de CaCO<sub>3</sub>.

REVENDICATIONS

1.- Perfectionnement à la stabilisation à la chaleur, aux chocs et à la lumière de résines renfermant un halogène, par adjonction de dérivés métalliques (alcalins, alcalino-terreux) du magnésium, du zinc, de l'antimoine ou leur mélange entre eux ou avec divers additifs qui consiste à incorporer en outre à la résine un adjuvant organique à fonction mercaptan, caractérisé en ce que cet adjuvant est un ester de mercaptoalkyle, c'est-à-dire un ester d'acide organique dans lequel la fonction mercaptan est liée à un atome de carbone du reste de ce: ester.

- 10      2.- Perfectionnement suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le additifs sont des époxydes, des phosphites, des anti-oxydants.
- 15      3.- Perfectionnement suivant la revendication 1, qui consiste à incorporer l'adjuvant d'ester, renfermant une fonction mercaptan dans le reste d'alcool, la résine stabilisée avec un ou plusieurs composés métalliques décrits dans la revendication 1, caractérisé en ce que la proportion de cet adjuvant est de 0,1 à 5 % et de préférence 0,5 à 2 % en poids de la résine.
- 20      4.- Perfectionnement suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'adjuvant, qui peut être formé par plusieurs esters, est ajouté à la résine simultanément avec le ou les composés métalliques, ou séparément.
- 25      5.- Adjuvant de stabilisation pour la réalisation du perfectionnement suivant une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est du type R-COO-R'SH où R est un alkyle ou alkényle renfermant au moins 2 atomes de carbone de préférence de 8 à 18 C ou bien un aryle ou un aralkyle, ce R pouvant être un second groupe carboxylique ou un second groupement -COOR'SH, tandis que R', est un alkylène en C<sub>1</sub> à C<sub>18</sub> pouvant porter un ou plusieurs -OH.
- 30      6.- Adjuvant suivant la revendication 5, caractérisé en ce que RCOO- est un reste d'acide gras, en particulier caprylique, pélargonique, caprique, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique ou stéarique.
- 35      7.- Adjuvant suivant une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le groupe -R'SH dérive d'un mercaptoalkanol en C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>, en particulier de : mercapto-1-éthanol-2, mercapto-1 propanol-3, mercapto-1 hydroxy-2 propanol-3, ou mercapto-1 butanol-4.
- 40      8.- Composition stabilisante perfectionnée suivant une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle est constituée par du stéarate de calcium, éventuellement de l'huile de soja époxidée, et du stéarate de mercaptoéthyle.
- 45      9.- Composition stabilisante perfectionnée suivant une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle est constituée par des trimercaptides d'antimoine et du stéarate de mercaptoéthyle.
- 50      10.- Application d'un adjuvant ou d'une composition stabilisante suivant une des revendications 5 à 8, à la stabilisation du chlorure de polyvinyle, ou

d'un chlorure de polyvinyle modifié, caractérisée ce qu'elle est réalisée conformément à une des revendications 1 à 4.

5

7 feuillets

*Mugat*

Société Anonyme dite :  
SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODUCTION)

10

15

20

30

35

40



COUPLE m.kg

